

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-083854

(43)Date of publication of application : 18.03.2004

(51)Int.Cl.

C08F290/04
B05D 7/24
C08F 2/16
C08J 9/06
C08K 3/00
C08K 5/00
C08L 27/06
C08L 55/00
D06M 15/248

(21)Application number : 2003-132118

(71)Applicant : KANEKA FUCHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 09.05.2003

(72)Inventor : KUWAHATA MITSUYOSHI
MATSUZAKI SHINBE
KAWACHI TOSHIRO
TOBA NOBUKI

(30)Priority

Priority number : 2002190950 Priority date : 28.06.2002 Priority country : JP

(54) POLYVINYL CHLORIDE-BASED COPOLYMER RESIN FOR PASTE, COMPOSITION AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME RESIN

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a new polyvinyl chloride-based resin for a paste, capable of being produced in a good productivity, and excellent in gelling property of a plastisol, preservation stability of the plastisol, tensile physical properties under a low temperature processing condition and heat resistance.

SOLUTION: This polyvinyl chloride-based copolymer resin is characterized by consisting of a copolymer of a vinyl chloride-based monomer and a macromonomer having a vinyl-based polymer as a main chain. The macromonomer having the vinyl-based polymer as the main chain preferably has at least one polymerizable carbon-carbon double bond per one molecule at its molecular terminal.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 11.04.2006

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-83854
(P2004-83854A)

(43) 公開日 平成16年3月18日(2004.3.18)

(51) Int.C1. ⁷	F 1	テーマコード (参考)
CO8F 290/04	CO8F 290/04	4 D 0 7 5
BO5D 7/24	BO5D 7/24	4 F 0 7 4
CO8F 2/16	CO8F 2/16	4 J 0 0 2
CO8J 9/06	CO8J 9/06	4 J 0 1 1
CO8K 3/00	CO8K 3/00	4 J 0 2 7
審査請求 未請求 請求項の数 18 O L (全 26 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2003-132118 (P2003-132118)	(71) 出願人	000000941 鐘淵化学工業株式会社 大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号
(22) 出願日	平成15年5月9日 (2003.5.9)	(72) 発明者	桑畠 光良 兵庫県高砂市西畠1-13-2-105
(31) 優先権主張番号	特願2002-190950 (P2002-190950)	(72) 発明者	松崎 新兵衛 兵庫県高砂市高砂町沖浜町2-63
(32) 優先日	平成14年6月28日 (2002.6.28)	(72) 発明者	河内 俊人 兵庫県神戸市北区鹿の子台北町5-16-4
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(72) 発明者	鳥羽 信樹 大阪府茨木市玉瀬町40-7

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】ペースト用塩化ビニル系共重合樹脂、組成物及び樹脂の製造方法

(57) 【要約】

【課題】生産性良く製造可能で、プラスチゾルのゲル化性、プラスチゾルの貯蔵安定性、低温加工条件における引張物性、耐熱性に優れた新規なペースト用塩化ビニル系共重合樹脂を提供することを課題とする。

【解決手段】塩化ビニル系モノマーおよびビニル系重合体を主鎖とするマクロモノマーの共重合体からなるペースト用塩化ビニル系共重合樹脂。

このとき、ビニル系重合体を主鎖とするマクロモノマーが、重合性の炭素-炭素二重結合を有する基を、1分子あたり少なくとも1個、分子末端に有することが好ましい。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

塩化ビニル系モノマーとビニル系重合体を主鎖とするマクロモノマーの共重合体からなるペースト用塩化ビニル系共重合樹脂。

【請求項 2】

ビニル系重合体を主鎖とするマクロモノマーが、重合性の炭素-炭素二重結合を有する基を、1分子あたり少なくとも1個、分子末端に有することを特徴とする請求項1記載のペースト用塩化ビニル系共重合樹脂。

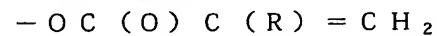
【請求項 3】

重合性の炭素-炭素二重結合を有する基を、1分子あたり少なくとも1個、分子末端に有する、ビニル系重合体を主鎖とするマクロモノマーが、ラジカル重合によって製造されたことを特徴とする請求項1または2記載のペースト用塩化ビニル系共重合樹脂。

10

【請求項 4】

ビニル系重合体を主鎖とするマクロモノマーの重合性の炭素-炭素二重結合を有する基が、下記一般式：



(式中、Rは水素、又は、炭素数1～20の有機基を表す。)

からなる構造であることを特徴とする請求項1～3の何れかに記載のペースト用塩化ビニル系共重合樹脂。

20

【請求項 5】

Rが水素、又は、メチル基であることを特徴とする請求項1～4の何れかに記載のペースト用塩化ビニル系共重合樹脂。

【請求項 6】

マクロモノマーの重合体主鎖のビニル系重合体が、リビングラジカル重合により製造されたビニル系重合体からなることを特徴とする請求項1～5の何れかに記載のペースト用塩化ビニル系共重合樹脂。

【請求項 7】

ビニル系重合体を主鎖とするマクロモノマーの重合体主鎖が(メタ)アクリル系重合体であることを特徴とする請求項1～6の何れかに記載のペースト用塩化ビニル系共重合樹脂。

30

【請求項 8】

ビニル系重合体を主鎖とするマクロモノマーの重合体主鎖が(メタ)アクリル酸エステル系重合体であることを特徴とする請求項1～7の何れかに記載のペースト用塩化ビニル系共重合樹脂。

【請求項 9】

マクロモノマーの重合体主鎖のビニル系重合体がアクリル酸エステル系重合体であることを特徴とする請求項1～8の何れかに記載のペースト用塩化ビニル系共重合樹脂。

【請求項 10】

ビニル系重合体を主鎖とするマクロモノマーの重量平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)の比(M_w/M_n)の値が1.8未満であることを特徴とする請求項1～9の何れかに記載のペースト用塩化ビニル系共重合樹脂。

40

【請求項 11】

ビニル系重合体を主鎖とするマクロモノマーのガラス転移温度が-20℃以下であることを特徴とする請求項1～10の何れかに記載のペースト用塩化ビニル系共重合樹脂。

【請求項 12】

塩化ビニル系モノマー80～99.95重量%およびビニル系重合体を主鎖とするマクロモノマー0.05～20重量%からなる共重合体である請求項1～11の何れかに記載のペースト用塩化ビニル系共重合樹脂。

【請求項 13】

塩化ビニル系モノマーとビニル系重合体を主鎖とするマクロモノマーを水性重合してなる

50

請求項 1～12 の何れかに記載のペースト用塩化ビニル系共重合樹脂の製造方法。

【請求項 14】

塩化ビニル系モノマーとビニル系重合体を主鎖とするマクロモノマーを乳化重合、懸濁重合、微細懸濁重合から選ばれる、少なくとも 1 つの方法で作製された請求項 1～13 の何れかに記載のペースト用塩化ビニル系共重合樹脂の製造方法。

【請求項 15】

下記 (A) (B) (C) からなる、ゲル化性、貯蔵安定性に優れたプラスチゾル組成物。
(A) 請求項 1～14 の何れかに記載のペースト用塩化ビニル系共重合樹脂 20～100 重量 % および塩ビ単独樹脂 0～80 重量 % からなる塩ビ樹脂 100 重量部、(B) 可塑剤 30～200 重量部、(C) 充填剤 0～500 重量部。

10

【請求項 16】

請求項 15において、化学発泡剤を 0.1～1.0 重量部添加したプラスチゾルを加熱することにより、均一で微細なセルを形成する、発泡性に優れたプラスチゾル組成物。

【請求項 17】

請求項 1～14 の何れかに記載のペースト用塩化ビニル系共重合体樹脂 20～100 重量 % および塩ビ単独樹脂 0～80 重量 % からなる、水性分散体の混合物を乾燥してなる、帆布および手袋用樹脂。

【請求項 18】

請求項 1～14 の何れかに記載のペースト用塩化ビニル系共重合体樹脂 0.1～5.0 重量 % および塩ビ単独樹脂 99.9～5.0 重量 % からなる、加工性改良および無可塑剤化による内部可塑化塩ビ硬質樹脂組成物。

20

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、塩化ビニル系モノマーおよびビニル系重合体を主鎖とする新規なマクロモノマーの共重合体に関するものであり、更に詳しくは、プラスチゾルのゲル化性、プラスチゾルの貯蔵安定性、低温加工条件における引張物性、耐熱性に優れた新規な塩化ビニル系ペースト用樹脂およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

30

塩化ビニル樹脂は、機械的物性、化学的物性に優れ、また可塑剤を使用することで硬質から軟質までの成形体が得られるため種々の用途に使用されている。

【0003】

特に、塩化ビニル系ペースト用樹脂（以下、「ペースト用樹脂」と呼ぶ。）は、一般的に平均径が 0.1～70 μm の粒子であり、スプレー乾燥等により乾燥された樹脂を可塑剤に分散し、流動性を持たせた状態、いわゆるプラスチゾルとして使用されることが多い。ペースト用樹脂からなるプラスチゾルは、スプレッドコーティング、ディップコーティング、ロータリースクリーン印刷法、スプレーコーティング等の様々な加工方法をとることができ、賦形後の加熱により軟質成形体を容易に得ることができるために、床材、壁紙などの建材用途、アンダーボディー被覆、シーラーなどの自動車用途、帆布、手袋等、様々な用途において広く用いられている。

40

【0004】

また、低温加工条件で製品化が可能なペースト用樹脂として、塩化ビニルに酢酸ビニルを共重合させた、塩化ビニル／酢酸ビニル共重合樹脂が広く用いられている。しかし塩化ビニル／酢酸ビニル共重合樹脂は、プラスチゾルのゲル化性、低温加工条件における引張物性に優れるが、プラスチゾルの貯蔵安定性や耐熱性に問題がある。

【0005】

塩化ビニル／酢酸ビニル共重合樹脂の他にも、ペースト用樹脂の低温加工条件での製品化のため、以下の方法が提案されている。

【0006】

50

▲ 1 ▼ 塩化ビニルポリマーとガラス転移温度の低いビニル系重合体とのポリマーブレンド法は、プラスチゾルのゲル化性を改良することができるが、貯蔵安定性や耐熱性を著しく悪くさせることや、均一の樹脂相を形成し難いことから、低温加工条件における引張物性を低下させることがある。

【0007】

▲ 2 ▼ 塩化ビニルモノマーとガラス転移温度の低いビニル系重合体のモノマーとの共重合体を製造する方法（特開昭63-23947等）は、プラスチゾルのゲル化性を改良することができるが、重合反応速度が異なることが多く、単独重合体を形成することができる。また、低分子量の単独重合体の存在も貯蔵安定性や耐熱性、低温加工条件における引張物性を低下させることがある。

10

【0008】

▲ 3 ▼ 塩化ビニルとビニル系重合体とを架橋剤（多官能性モノマー等）を用いてグラフト共重合させる方法（特開昭63-264654等）は、架橋剤を十分にはたらかせるために生産性を大きく低下させることや、未反応の架橋剤の存在によりプラスチゾルの貯蔵安定性や耐熱性を低下させることがある。

【0009】

すなわち、上記▲1▼～▲3▼の方法は、プラスチゾルのゲル化性、低温加工条件における引張物性を改良することができるが、いずれの方法においてもプラスチゾルの貯蔵安定性低下や耐熱性低下の問題がある。

20

また、軟質塩ビ発泡体を作製する方法として、アゾジカルボンアミドやオキシビスベンゾスルホニルヒドラジド等の熱分解型有機発泡剤を用いる方法が一般的であるが、塩ビ系共重合樹脂の場合、発泡剤が分解する温度付近の溶融粘弾性が低くなり、発泡体の気泡が合一したり、発生したガスを保持できずに厚みが得られない状態（へたり）となることが多い。

【0010】

一方、一般的に、マクロモノマーを用いることで構造、組成が比較的制御されたグラフト共重合体を得られることは広く知られている。

【0011】

しかし、例えば、特開平4-173818、U.S.5,177,151等に示されるように、マトリックス樹脂への添加剤としての使用方法は多くみられるが、共重合体自身を主成分としたペースト用樹脂として使用した例はない。

30

【0012】

また、特開平4-173818に示される様に、マクロモノマーを用いたグラフト共重合体を軟質用塩ビの耐摩擦性改質剤等として使用することは知られているが、弾性率低下や流動性改良等の内部可塑化効果を促すために積極的に添加した例は知られていない。内部可塑化効果を促すために、マクロモノマーを用いたグラフト共重合体を、安定に、ハンドリング性の良い状態で製造し、添加された後にマトリックスを形成する塩ビ樹脂と高い相溶性を得るという課題が困難であったためである。

【0013】

40

一方、ペースト用樹脂を硬質・軟質用塩ビの添加剤として使用することは、よく知られているが、流動性や内部可塑化の効果は少なく、液状の可塑剤や異種ポリマーを添加することがあるが、少量の添加では効果が少ない。

【0014】

【特許文献1】

特開昭63-023947

【0015】

【特許文献2】

特開昭63-264654

【0016】

【特許文献3】

50

特開平4-173818
 【0017】
 【特許文献4】
 U S 5, 177, 151
 【0018】
 【特許文献5】
 國際公開WO99/65963
 【0019】
 【特許文献6】
 國際公開WO96/30421 10
 【0020】
 【特許文献7】
 國際公開WO97/18247
 【0021】
 【特許文献8】
 國際公開WO98/01480
 【0022】
 【特許文献9】
 國際公開WO98/40415 20
 【0023】
 【特許文献10】
 特開平9-208616
 【0024】
 【特許文献11】
 特開平8-041117
 【0025】
 【非特許文献1】
 ジャーナル・オブ・アメリカン・ケミカルソサエティー (J. Am. Chem. Soc.) 、1994年、116巻、7943頁
 【0026】 30
 【非特許文献2】
 マクロモレキュールズ (Macromolecules) 、1994年、27巻、722
 8頁
 【0027】
 【非特許文献3】
 ジャーナル・オブ・アメリカン・ケミカルソサエティー (J. Am. Chem. Soc.) 1995年、117巻、5614頁
 【0028】
 【非特許文献4】
 マクロモレキュールズ (Macromolecules) 1995年、28巻、7901 40
 頁
 【0029】
 【非特許文献5】
 サイエンス (Science) 1996年、272巻、866頁
 【0030】
 【非特許文献6】
 マクロモレキュールズ (Macromolecules) 1995年、28巻、1721
 頁
 【0031】
 【発明が解決しようとする課題】 50

本発明は、生産性良く製造可能で、プラスチゾルのゲル化性、プラスチゾルの貯蔵安定性、低温加工条件における引張物性等に優れた新規なペースト用塩化ビニル系共重合樹脂を提供することを課題とする。

【0032】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、鋭意研究の結果、分子量分布や重合性末端基の制御されたマクロモノマーを使うことにより、上記課題を達成できることを見いだし、本発明を完成した。

【0033】

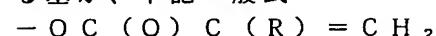
すなわち、本発明は、

(1) 塩化ビニル系モノマーとビニル系重合体を主鎖とするマクロモノマーの共重合体からなるペースト用塩化ビニル系共重合樹脂、 10

(2) ビニル系重合体を主鎖とするマクロモノマーが、重合性の炭素-炭素二重結合を有する基を、1分子あたり少なくとも1個、分子末端に有することを特徴とする請求項1記載のペースト用塩化ビニル系共重合樹脂、

(3) 重合性の炭素-炭素二重結合を有する基を、1分子あたり少なくとも1個、分子末端に有する、ビニル系重合体を主鎖とするマクロモノマーが、ラジカル重合によって製造されたことを特徴とする請求項1または2記載のペースト用塩化ビニル系共重合樹脂、

(4) ビニル系重合体を主鎖とするマクロモノマーの重合性の炭素-炭素二重結合を有する基が、下記一般式



(式中、Rは水素、又は、炭素数1～20の有機基を表す。)

からなる構造であることを特徴とする請求項1～3の何れかに記載のペースト用塩化ビニル系共重合樹脂、

(5) Rが水素、又は、メチル基であることを特徴とする請求項1～4の何れかに記載のペースト用塩化ビニル系共重合樹脂、

(6) マクロモノマーの重合体主鎖のビニル系重合体が、リビングラジカル重合により製造されたビニル系重合体からなることを特徴とする請求項1～5の何れかに記載のペースト用塩化ビニル系共重合樹脂、

(7) ビニル系重合体を主鎖とするマクロモノマーの重合体主鎖が(メタ)アクリル系重合体であることを特徴とする請求項1～6の何れかに記載のペースト用塩化ビニル系共重合樹脂、 30

(8) ビニル系重合体を主鎖とするマクロモノマーの重合体主鎖が(メタ)アクリル酸エステル系重合体であることを特徴とする請求項1～7の何れかに記載のペースト用塩化ビニル系共重合樹脂、

(9) マクロモノマーの重合体主鎖のビニル系重合体がアクリル酸エステル系重合体であることを特徴とする請求項1～8の何れかに記載のペースト用塩化ビニル系共重合樹脂、

(10) ビニル系重合体を主鎖とするマクロモノマーの重量平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)の比(M_w/M_n)の値が1.8未満であることを特徴とする請求項1～9の何れかに記載のペースト用塩化ビニル系共重合樹脂、

(11) ビニル系重合体を主鎖とするマクロモノマーのガラス転移温度が-20℃以下であることを特徴とする請求項1～10の何れかに記載のペースト用塩化ビニル系共重合樹脂、 40

(12) 塩化ビニル系モノマー80～99.95重量%およびビニル系重合体を主鎖とするマクロモノマー0.05～20重量%からなる共重合体である請求項1～11の何れかに記載のペースト用塩化ビニル系共重合樹脂。

(13) 塩化ビニル系モノマーとビニル系重合体を主鎖とするマクロモノマーを水性重合してなる請求項1～12の何れかに記載のペースト用塩化ビニル系共重合樹脂の製造方法。

(14) 塩化ビニル系モノマーとビニル系重合体を主鎖とするマクロモノマーを乳化重合、懸濁重合、微細懸濁重合から選ばれる、少なくとも1つの方法で作製された請求項1 50

～13の何れかに記載のペースト用塩化ビニル系共重合樹脂の製造方法。

(15) 下記(A) (B) (C) からなる、ゲル化性、貯蔵安定性に優れたプラスチゾル組成物。(A) 請求項1～14の何れかに記載のペースト用塩化ビニル系共重合樹脂20～100重量%および塩ビ単独樹脂0～80重量%からなる塩ビ樹脂100重量部、(B) 可塑剤30～200重量部、(C) 充填剤0～500重量部。

(16) 請求項15において、化学発泡剤を0.1～10重量部添加したプラスチゾルを加熱することにより、均一で微細なセルを形成する、発泡性に優れたプラスチゾル組成物。

(17) 請求項1～14の何れかに記載のペースト用塩化ビニル系共重合体樹脂20～100重量%および塩ビ単独樹脂0～80重量%からなる、水性分散体の混合物を乾燥してなる、帆布および手袋用樹脂。

10

(18) 請求項1～14の何れかに記載のペースト用塩化ビニル系共重合体樹脂0.1～50重量%および塩ビ単独樹脂99.9～50重量%からなる、加工性改良および無可塑剤化による内部可塑化塩ビ硬質樹脂組成物。

に関する。

【0034】

【発明の実施の形態】

本発明で使用される塩化ビニル系モノマーとしては、特に限定はなく、例えば、塩化ビニルモノマー、塩化ビニリデンモノマー、またはこれらの混合物、または、この他に、これらと共に重合可能で、好ましくは重合後のビニル系重合体を主鎖に反応性官能基を有しないモノマー、例えば、エチレン、プロピレンなどの α -オレフィン類から選ばれる1種または2種以上の混合物を用いてもよい。2種以上の混合物を使用する場合は、塩化ビニルモノマーの含有率を50重量%以上、特に70重量%以上とすることが好ましい。

20

【0035】

マクロモノマーとは、重合体の片末端に重合性の官能基を有する单一モノマー種からなる高分子量のモノマーであり、数平均分子量に特に制約はないが、1000～200,000の範囲が好ましい。本発明で使用されるビニル系重合体を主鎖とするマクロモノマーは、重合性の炭素-炭素二重結合を有する基を、1分子あたり1個、分子末端に有する、ラジカル重合によって製造されたものであり、官能基としてはアリル基、ビニルシリル基、ビニルエーテル基、ジシクロペニタジエニル基、等があげられるが、重合性の炭素-炭素二重結合を有する基が好ましく、下記一般式

30



で表される基が好ましい。

式中、Rの具体例としては特に限定されず、例えば、-H、-CH₃、-CH₂CH₃、-(CH₂)_nCH₃(nは2～19の整数を表す)、-C₆H₅、-CH₂OH、-CNの中から選ばれる基が好ましく、更に好ましくは-H、-CH₃である。

【0036】

本発明で使われるマクロモノマーの主鎖であるビニル系重合体はラジカル重合によって製造される。ラジカル重合法は、重合開始剤としてアゾ系化合物、過酸化物などを用いて、特定の官能基を有するモノマーとビニル系モノマーとを単に共重合させる「一般的なラジカル重合法」と末端などの制御された位置に特定の官能基を導入することが可能な「制御ラジカル重合法」に分類できる。

40

【0037】

「一般的なラジカル重合法」は、特定の官能基を有するモノマーは確率的にしか重合体中に導入されないので、「官能化率の高い重合体を得ようとした場合には、このモノマーをかなり大量に使う必要がある。またフリーラジカル重合であるため、分子量分布が広く粘度の低い重合体は得にくい。

【0038】

「制御ラジカル重合法」は、更に、特定の官能基を有する連鎖移動剤を用いて重合をおこなうことにより末端に官能基を有するビニル系重合体が得られる「連鎖移動剤法」と重合

50

生長末端が停止反応などを起こさずに生長することによりほぼ設計どおりの分子量の重合体が得られる「リビングラジカル重合法」とに分類することができる。

【0039】

「連鎖移動剤法」は、官能化率の高い重合体を得ることが可能であるが、開始剤に対して特定の官能基を有する連鎖移動剤を必要とする。また上記の「一般的なラジカル重合法」と同様、フリーラジカル重合であるため分子量分布が広く、粘度の低い重合体は得にくい。

【0040】

これらの重合法とは異なり、「リビングラジカル重合法」は、本件出願人自身の発明に係る国際公開WO99/65963に記載されるように、重合速度が高く、ラジカル同士のカップリングなどによる停止反応が起こりやすいため制御の難しいとされるラジカル重合でありながら、停止反応が起こりにくく、分子量分布の狭い（例えば、M_w / M_n が 1.1 ~ 1.5 程度）重合体が得られるとともに、モノマーと開始剤の仕込み比によって分子量は自由にコントロールすることができる。

【0041】

従って「リビングラジカル重合法」は、分子量分布が狭く、粘度が低い重合体を得ることができる上に、特定の官能基を有するモノマーを重合体のほぼ任意の位置に導入することができるため、本発明において、上記の如き特定の官能基を有するビニル系重合体の製造方法としてはより好ましい重合法である。

【0042】

「リビングラジカル重合法」は近年様々なグループで積極的に研究がなされている。その例としては、たとえばジャーナル・オブ・アメリカン・ケミカルソサエティー (J. Am. Chem. Soc.)、1994年、116巻、7943頁に示されるようなコバルトポルフィリン錯体を用いるもの、マクロモレキュールズ (Macromolecules)、1994年、27巻、7228頁に示されるようなニトロキシド化合物などのラジカル捕捉剤を用いるもの、有機ハロゲン化物等を開始剤とし遷移金属錯体を触媒とする「原子移動ラジカル重合」 (Atom Transfer Radical Polymerization: ATRP) などがあげられる。

【0043】

「リビングラジカル重合法」の中でも、有機ハロゲン化物あるいはハロゲン化スルホニル化合物等を開始剤、遷移金属錯体を触媒としてビニル系モノマーを重合する「原子移動ラジカル重合法」は、上記の「リビングラジカル重合法」の特徴に加えて、官能基変換反応に比較的有利なハロゲン等を末端に有し、開始剤や触媒の設計の自由度が大きいことから、特定の官能基を有するビニル系重合体の製造方法としてはさらに好ましい。この原子移動ラジカル重合法としては例えば Matyjaszewski ら、ジャーナル・オブ・アメリカン・ケミカルソサエティー (J. Am. Chem. Soc.) 1995年、117巻、5614頁、マクロモレキュールズ (Macromolecules) 1995年、28巻、7901頁、サイエンス (Science) 1996年、272巻、866頁、WO96/30421号公報、WO97/18247号公報、WO98/01480号公報、WO98/40415号公報、あるいは Sawamoto ら、マクロモレキュールズ (Macromolecules) 1995年、28巻、1721頁、特開平9-208616号公報、特開平8-41117号公報などが挙げられる。

【0044】

本発明におけるマクロモノマーの製法として、これらのうちどの方法を使用するかは特に制約はないが、通常、制御ラジカル重合法が利用され、更に制御の容易さなどからリビングラジカル重合法が好ましく用いられ、特に原子移動ラジカル重合法が最も好ましい。ビニル系重合体のマクロモノマーの重合体主鎖を構成するモノマーとしては特に制約はなく、各種のものを用いることができる。例えば、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸-n-ブロピル、(メタ)アクリル酸イソブロピル、(メタ)アクリル酸-n-ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチ

10

20

30

40

50

ル、(メタ)アクリル酸-*tert*-ブチル、(メタ)アクリル酸-*n*-ペンチル、(メタ)アクリル酸-*n*-ヘキシル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸-*n*-ヘプチル、(メタ)アクリル酸-*n*-オクチル、(メタ)アクリル酸-2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ノニル、(メタ)アクリル酸デシル、(メタ)アクリル酸ドデシル、(メタ)アクリル酸フェニル、(メタ)アクリル酸トルイル、(メタ)アクリル酸ベンジル、(メタ)アクリル酸-2-メトキシエチル、(メタ)アクリル酸-3-メトキシブチル、(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸ステアリル、(メタ)アクリル酸グリシジル、(メタ)アクリル酸2-アミノエチル、 γ -(メタクリロイルオキシプロピル)トリメトキシシラン、(メタ)アクリル酸のエチレンオキサイド付加物、(メタ)アクリル酸トリフルオロメチルメチル、(メタ)アクリル酸2-トリフルオロメチルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロエチルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロエチル-2-パーフルオロブチルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロエチル、(メタ)アクリル酸パーフルオロメチル、(メタ)アクリル酸ジパーフルオロメチルメチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロメチル-2-パーフルオロエチルメチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロヘキシルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロデシルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロヘキサデシルエチル等の(メタ)アクリル酸系モノマー；スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン、クロルスチレン、スチレンスルホン酸及びその塩等のスチレン系モノマー；パーフルオロエチレン、パーフルオロプロピレン、フッ化ビニリデン等のフッ素含有ビニルモノマー；ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン等のケイ素含有ビニル系モノマー；無水マレイン酸、マレイン酸、マレイン酸のモノアルキルエステル及びジアルキルエステル；フマル酸、フマル酸のモノアルキルエステル及びジアルキルエステル；マレイミド、メチルマレイミド、エチルマレイミド、プロピルマレイミド、ブチルマレイミド、ヘキシルマレイミド、オクチルマレイミド、ドデシルマレイミド、ステアリルマレイミド、フェニルマレイミド、シクロヘキシルマレイミド等のマレイミド系モノマー；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のニトリル基含有ビニル系モノマー；アクリルアミド、メタクリルアミド等のアミド基含有ビニル系モノマー；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ビバリン酸ビニル、安息香酸ビニル、桂皮酸ビニル等のビニルエステル類；エチレン、プロピレン等のアルケン類；ブタジエン、イソブレン等の共役ジエン類；塩化アリル、アリルアルコール等が挙げられる。これらは、単独で用いても良いし、複数を共重合させても構わない。なかでも、生成物の物性等から、スチレン系モノマー及び(メタ)アクリル酸系モノマーが好ましい。より好ましくは、アクリル酸エステルモノマー及びメタクリル酸エステルモノマーであり、更に好ましくは、アクリル酸エステルモノマーであり、最も好ましくはアクリル酸ブチルである。本発明においては、これら的好ましいモノマーを他のモノマーと共に重合させても構わなく、その際は、これら的好ましいモノマーが重量比で40%含まれていることが好ましい。

【0045】

制御ラジカル重合法、詳しくはリビングラジカル重合以外で製造された塩化ビニル以外のビニル系重合体を用いた塩化ビニル系共重合体は、末端が完全に塩化ビニル系樹脂と共に重合することができないため、共重合体に含まれる未反応のビニル系重合体により粘度の安定性が得られにくいくことや、樹脂内に未反応のビニル系重合体が不均一に存在することから特に低温加工条件における引張強度等の物性を低下させやすくする。それらの理由から、マクロモノマーの末端がほぼ完全に塩化ビニル系樹脂と共に重合する、リビングラジカル重合で作成されたマクロモノマーを使用することが好ましい。

【0046】

ビニル系重合体を主鎖とするマクロモノマーのガラス転移温度については-20℃以下であることが好ましい。ガラス転移温度が-20℃以上であると、樹脂のガラス転移温度が低温側へ十分にシフトせず、低い熱量における分子運動・膨潤・可塑剤吸収が起り難い今まで、プラスチゾルのゲル化性が向上しないおそれがあり、シート物性の改善も期待で

10

20

30

40

50

きない。

【0047】

本発明のビニル系重合体を主鎖とするマクロモノマーは、分子量分布、すなわち、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した重量平均分子量と数平均分子量の比が好ましくは1.8未満であり、さらに好ましくは1.6以下であり、特に好ましくは1.4以下である。本発明におけるGPC測定の際には、通常は、クロロホルム又はテトラヒドロフラン等を移動相として、ポリスチレンゲルカラム等を使用し、分子量の値はポリスチレン換算値等で求めている。分子量分布が広いビニル系重合体を主鎖とするマクロモノマーは、塩化ビニルモノマーとの共重合反応の進行が不均一になるおそれがあり、未反応のマクロモノマーが残存する可能性がある、すなわち、プラスチゾルの貯蔵安定性の低下、破断強度の低下のおそれがある。

10

【0048】

本発明のビニル系重合体を主鎖とするマクロモノマーの数平均分子量は特に限定されないが、500～100,000の範囲が好ましく、更に好ましくは、3,000～40,000であり、最も好ましくは3,000～20,000である。分子量が500以下であると、ビニル系共重合体の本来の特性が発現されにくく、また、100,000以上であると、ハンドリングが困難になり、塩化ビニル系モノマーにも十分溶解しにくくなり、共重合の進行が妨げられることがある。

【0049】

本発明のペースト用塩化ビニル系共重合樹脂は、塩化ビニル系モノマー80～99.95重量%およびビニル系重合体を主鎖とするマクロモノマー0.05～20重量%からなる共重合体であることが望ましく、ビニル系重合体を主鎖とするマクロモノマーが0.05重量%より少ない場合、低温加工条件における引張物性向上の効果が低くなるおそれがあり、20重量%より多い場合、重合反応が不安定になり、本発明のペースト用塩化ビニル系共重合樹脂が得られないおそれがある。

20

【0050】

本発明のペースト用塩化ビニル系共重合樹脂の平均重合度又は平均分子量は特に限定されないが、合成樹脂が塩化ビニル単独重合体又は塩化ビニルを主成分とする共重合体である場合は、JIS K 7367-2にしたがって測定したK値が50～95であることが好ましく、60～80であることが更に好ましい。

30

【0051】

本発明のペースト用塩化ビニル系共重合樹脂の製造方法については、重合制御の簡便性から水性重合が好ましく、例えば、懸濁重合法、微細懸濁重合法、乳化重合法等の製造方法が挙げられる。特に好ましくは粒子制御の簡便性より懸濁重合法、微細懸濁重合法で製造されることである。

【0052】

本発明のペースト用塩化ビニル系共重合樹脂（一次粒子）の平均径は、通常0.1～70μm、好ましくは0.1～50μmであるが、最終的には、顆粒化、造粒化により嵩比重を大きくして出荷されることが多い。なお、顆粒・造粒化された二次粒子の平均径としては、通常50～500μmである。

40

【0053】

本発明のペースト用塩化ビニル系共重合樹脂（一次粒子）は、単独使用するか、または塩化ビニル単独重合樹脂と併用して使用することができる。単独で使用する場合は、流動性の観点より0.1μmから10μm程度にピーク径を有する单一或いは複数のピークの粒子径分布を有することが望ましく、特には0.3μmから7μmに少なくとも一つは单一のピーク径を有する粒子径分布が好ましい。また、更なる流動性を改善するために、0.1μmから10μmに粒子径分布を有する本発明のペースト用塩化ビニル系共重合樹脂に、0.05μmから0.5μmに单一のピーク径を有する小粒径の本発明のペースト用塩化ビニル系共重合樹脂や、10μmから70μm、好ましくは10μmから50μmに单一のピーク径を有する大粒径（ブレンド樹脂）の本発明のペースト用塩化ビニル系共重合

50

樹脂を別に重合して、添加することもできる。

【0054】

プラスチゾルの高流動性を得るためにペースト用塩化ビニル系共重合樹脂に塩化ビニル単独重合樹脂を併用する場合は、0～80重量%が好ましく、0～50重量%が更に好ましく、0～30重量%が最も好ましい。

【0055】

塩化ビニル単独重合樹脂が80重量%より多く併用されると、ゲル化性が不均一となるため低温物性の低下や、十分な耐熱性（初期着色時間）が得られ難くなる。

【0056】

帆布・手袋用途等に用いる場合、ペースト用塩化ビニル系共重合樹脂の水性分散体に塩化ビニル単独重合樹脂の水性分散体を混合したものを乾燥したものを使用することができる。その場合、樹脂固体分重量として塩化ビニル単独重合樹脂をペースト用塩化ビニル系共重合樹脂に対して0～80重量%混合して使用することが好ましく、更に好ましくは0～50重量%に混合したものを乾燥して使用する。

10

【0057】

塩化ビニル単独重合樹脂が80重量%を超えると、乾燥した二次粒子がプラスチゾルの状態で簡単に一次粒子にまで戻りやすい状態となり、布地（基布）に塗布した場合にプラスチゾルが裏側にまで浸透しやすくなるため、樹脂層の厚みが得られ難くなり好ましくない。

プラスチゾルとして使用する可塑剤としては、ジ-2-エチルヘキシルフタレート（DOP），ジ- n -オクチルフタレート，ジイソノニルフタレート（DINP），ジブチルフタレート（DBP）等のフタル酸エステル系可塑剤；トリクロレジルフオスフェート（TCP），トリキシリルホスフェート（TCP），トリフェニルフオスフェート（TPP）等のリン酸エステル系可塑剤；ジ-2-エチルヘキシルアジペート（DEHA），ジ-2-エチルヘキシルセバケート等の脂肪酸エステル系可塑剤等から選ばれる一種または二種以上の可塑剤が使用できる。

20

【0058】

可塑剤量としては、塩ビ系共重合樹脂と塩ビ単独樹脂の塩ビ系樹脂100重量部に対して、30～200重量部使用することが好ましい。30重量部以下では、プラスチゾルの流動性が得られにくく、200重量部以上では、ゲル化性が著しく低下する場合もあり、好ましくない。

30

【0059】

充填剤としては、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸リチウム、カオリングレー、石膏、マイカ、タルク、水酸化マグネシウム、珪酸カルシウム、硼砂等があげられ、塩ビ系樹脂100重量部に対して、0～500重量部使用することが好ましい。500重量部以上使用する場合は、プラスチゾルの流動性が低下することや発泡性が著しく低下することもあり、好ましくない。

化学発泡剤としては、既知のものが使用されるが、例えば、アゾジカルボンアミド、N,N'-ジニトロソペンタメチレンテトラミン、4,4'-オキシビス（ベンゼンスルホニルヒドラジド）、ヒドロゾジカルボンアミドがあげられる。

40

【0060】

熱分解型発泡剤量としては、発泡体の厚みや倍率にもよるが、塩ビ系樹脂100部に対して、0.1～10重量部使用することが好ましく、更に好ましくは、1～7重量部である。1部より少い場合は、十分な発泡倍率が得られにくく、10部より多い場合は、未分解の発泡剤が残存し、着色や発泡ムラが生じやすくなり、好ましくない。

【0061】

プラスチゾル組成物には上記の必須成分の他に、Ba-Zn、Na-Zn、Ba-Ca-Zn、その他の金属類を含有するいわゆる発泡用安定剤（キッカー）、もしくは通常の塩ビ用安定剤、チタン白等の着色剤（顔料）、難燃剤、酸化防止剤、帯電防止剤、その他公知の加工助剤、改質剤等の添加剤を併用することができる。

50

【0062】

ペースト用塩化ビニル系共重合体樹脂を硬質用塩化ビニル等の加工性改良剤として使用する場合は、硬質用塩化ビニル樹脂に対し0.1～50重量%添加することが好ましく、更に好ましくは1～30重量%の添加であり、最も好ましくは5～20重量%の添加である。ペースト用塩化ビニル系共重合体樹脂の添加が0.1%より少ないと流動性改善効果が少なく、50%より多いと内部可塑化が促進され、機械的強度が著しく低下し、硬質塩化ビニル用途では使用できなくなり好ましくない。

【0063】

【実施例】

本発明を更に詳しく説明するため以下、実施例を挙げるが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。尚、実施例中の「部」は「重量部」を、「%」は「重量%」を意味する。 10

【0064】

<ビニル系重合体を主鎖とするマクロモノマーの製造>

ビニル系重合体を主鎖とするマクロモノマーの製造は、下記の手順に従って行った。

【0065】

(製造例1) 還流管および攪拌機付きの2Lのセパラブルフラスコに、CuBr(5.54g)を仕込み、反応容器内を窒素置換した。アセトニトリル(73.8m1)を加え、オイルバス中70℃で30分間攪拌した。これにアクリル酸ブチル(132g)、2-ブロモプロピオン酸メチル(14.4m1)、ペンタメチルジエチレントリアミン(4.69m1)を加え、反応を開始した。70℃で加熱攪拌しながら、アクリル酸ブチル(528g)を90分かけて連続的に滴下し、更に80分間加熱攪拌した。 20

【0066】

反応混合物をトルエンで希釈し、活性アルミナカラムを通して後、揮発分を減圧留去することにより、片末端Br基ポリアクリル酸ブチルを得た。

【0067】

フラスコに、メタノール(800m1)を仕込み、0℃に冷却した。そこへ、t-ブトキシカリウム(130g)を数回に分けて加えた。この反応溶液を0℃に保持して、アクリル酸(100g)のメタノール溶液を滴下した。滴下終了後、反応液の温度を0℃から室温に戻したのち、反応液の揮発分を減圧留去することにより、アクリル酸カリウム(CH₂=CHCO₂K)を得た。 30

【0068】

還流管付き500mLフラスコに、得られた片末端Br基ポリアクリル酸ブチル(150g)、アクリル酸カリウム(7.45g)、ジメチルアセトアミド(150m1)を仕込み、70℃で3時間加熱攪拌した。反応混合物よりジメチルアセトアミドを留去し、トルエンに溶解させ、活性アルミナカラムを通して後、トルエンを留去することにより片末端アクリロイル基ポリアクリル酸ブチルマクロモノマーを得た。尚、数平均分子量は6000、分子量分布は1.14であった。

【0069】

(製造例2) 製造例1で使用の2-ブロモプロピオン酸メチルの量を7.2m1にした以外は、製造例1と同様の製造方法にて、数平均分子量12,000、分子量分布は1.11の片末端アクリロイル基ポリアクリル酸ブチルマクロモノマーを得た。 40

【0070】

(製造例3) 製造例1で使用のアクリル酸ブチルをアクリル酸2-エチルヘキシルにした以外は、製造例1と同様の製造方法にて、数平均分子量12,000、分子量分布は1.15の片末端アクリロイル基ポリアクリル酸2-エチルヘキシルマクロモノマーを得た。

【0071】

(製造例4) 製造例1で使用のアクリル酸ブチルをアクリル酸n-オクチルにした以外は、製造例1と同様の製造方法にて、数平均分子量12,000、分子量分布は1.10の片末端アクリロイル基ポリアクリル酸n-オクチルマクロモノマーを得た。 50

【0072】

(実施例1)

<重合>

請求項1記載のペースト用塩化ビニル系共重合樹脂、詳しくは、塩化ビニル/ポリアクリル酸ブチルグラフト共重合樹脂の製造は下記の手順に従って行った。

【0073】

十分に脱気、N₂置換した15L耐圧容器に、製造例1の片末端アクリロイル基ポリアクリル酸ブチル(70g)、塩化ビニルモノマー(2.23kg)、 α , α' -アゾビス-2,4-ジメチルバレロニトリル(1.6g)、ステアリルアルコール(32.2g)を添加し、2min間ホモジナイズした後、ラウリル硫酸ナトリウム(26.8g)を予め溶解した水溶液(6.9kg)を容器内に添加し、再度3min間ホモジナイズして、モノマー分散液を得た。5L反応容器にモノマー分散液を移送し、容器内を50℃に保温して重合を開始した。約6時間後に容器内の圧力が低下しはじめたことから、重合機内のモノマーを回収し、容器内を冷却した後、ラテックスを払い出した(塩化ビニルモノマーの転化率は約90%であった)。スプレー式乾燥機(入口110℃/出口50℃)でラテックスを乾燥し、パウダー状の塩化ビニル/ポリアクリル酸ブチルグラフト共重合樹脂を得た。

【0074】

この樹脂を用いて、プラスチゾルの作製、引張試験、シート耐熱性評価を実施した。結果を表1に示す。

【0075】

(実施例2) 実施例1の重合に用いた、製造例1の片末端アクリロイル基ポリアクリル酸ブチルの添加量を140gに、塩化ビニルモノマーを2.16kgに変更した以外は実施例1と同様に重合・乾燥し、プラスチゾルの作製、引張試験、シート耐熱性評価を実施した。結果を表1に示す。

【0076】

(実施例3) 実施例1の重合に用いた、製造例1の片末端アクリロイル基ポリアクリル酸ブチルマクロモノマーを製造例2のマクロモノマーに変更した以外は実施例1と同様に重合・乾燥し、プラスチゾルの作製、引張試験、シート耐熱性評価を実施した。結果を表1に示す。

【0077】

(実施例4) 実施例1の重合に用いた、製造例1の片末端アクリロイル基ポリアクリル酸ブチルの添加量を230gに、塩化ビニルモノマーを2.07kgに変更した以外は実施例1と同様に重合・乾燥し、プラスチゾルの作製、引張試験、シート耐熱性評価を実施した。結果を表1に示す。

【0078】

(実施例5) 実施例1の重合に用いた、製造例1の片末端アクリロイル基ポリアクリル酸ブチルの添加量を23gに、塩化ビニルモノマーを2.28kgに変更した以外は実施例1と同様に重合・乾燥し、プラスチゾルの作製、引張試験、シート耐熱性評価を実施した。結果を表1に示す。

【0079】

(実施例6) 実施例1の重合に用いた、製造例1の片末端アクリロイル基ポリアクリル酸ブチルの添加量を460gに、塩化ビニルモノマーを1.84kgに変更した以外は実施例1と同様に重合・乾燥し、プラスチゾルの作製、引張試験、シート耐熱性評価を実施した。結果を表1に示す。

【0080】

(実施例7) 実施例1の重合に用いた、製造例1の片末端アクリロイル基ポリアクリル酸ブチルマクロモノマーを製造例3のマクロモノマーに変更した以外は実施例1と同様に重合・乾燥し、プラスチゾルの作製、引張試験、シート耐熱性評価を実施した。結果を表1に示す。

10

20

30

40

50

【0081】

(実施例8) 実施例1の重合に用いた、製造例1の片末端アクリロイル基ポリアクリル酸ブチルマクロモノマーを製造例4のマクロモノマーに変更した以外は実施例1と同様に重合・乾燥し、プラスチゾルの作製、引張試験、シート耐熱性評価を実施した。結果を表1に示す。

【0082】

(実施例9)

<重合>

十分に脱気、N₂置換した20L耐圧容器に、製造例1の片末端アクリロイル基ポリアクリル酸ブチル(820g)、塩化ビニルモノマー(7.43kg)、ジ(2-メチルヘキサノイルペーオキサイド(2.1g)、部分ケン化ポリビニルアルコール(ケン化度87-89mol%, 重合度3500を28.8g、ケン化度76.5-90mol%, 重合度900を1.4g)、メチルセルロース(分子量3万; 1.7g)、ブチルステアリレート(48.5g)、水16.5kgを添加し、攪拌しながら容器内を54℃に保温して重合を開始した。約6時間後に容器内の圧力が低下しはじめたことから、重合機内のモノマーを回収し、容器内を冷却した後、ラテックスを払い出した(塩化ビニルモノマーの転化率は約90%であった)。遠心脱水後、ラテックスを60℃で流動乾燥し、塩化ビニル/ポリアクリル酸ブチルグラフト共重合樹脂を得た。

【0083】

この樹脂30部にペースト用一般塩化ビニル樹脂(PSM-30; 鐘淵化学工業(株)、塩化ビニルホモポリマー、K値72)70部をパウダーブレンドした塩化ビニル系樹脂を用いて、発泡性評価を実施した。結果を表3に示す。

【0084】

(実施例10) 実施例4の塩化ビニル/ポリアクリル酸ブチルグラフト共重合樹脂30部、ペースト用一般塩化ビニル樹脂(PSM-30; 鐘淵化学工業(株)、塩化ビニルホモポリマー、K値72)40部、ブレンド用一般塩化ビニル樹脂(PBM-B5F; 鐘淵化学工業(株)、塩化ビニルホモポリマー、K値68)30部を、パウダーブレンドした塩化ビニル系樹脂を用いて、発泡性評価を実施した。結果を表3に示す。

【0085】

(実施例11) 実施例9の重合に用いた、製造例の片末端アクリロイル基ポリアクリル酸ブチルの添加量を250gに、塩化ビニルモノマーを8kgに変更した以外は実施例9と同様に重合・乾燥し、塩化ビニル/ポリアクリル酸ブチルグラフト共重合樹脂を得た。

【0086】

この樹脂30部にペースト用一般塩化ビニル樹脂(PSM-30; 鐘淵化学工業(株)、塩化ビニルホモポリマー、K値72)70部をパウダーブレンドした塩化ビニル系樹脂を用いて、発泡性評価を実施した。結果を表3に示す。

【0087】

(実施例12) 実施例4の重合樹脂を用いて、発泡性評価を実施した。結果を表3に示す。

【0088】

(実施例13) 実施例4の重合樹脂ラテックスをスプレー乾燥機(入口150℃/出口60℃)にて乾燥した樹脂を用いて、布地浸透性評価を実施した。結果を表4に示す。

【0089】

(実施例14) 実施例4の重合樹脂ラテックスを乾燥樹脂換算で60重量%、ペースト用一般塩化ビニル樹脂ラテックス(PSM-30; 鐘淵化学工業(株)、塩化ビニルホモポリマー、K値72)を乾燥樹脂換算で40重量%ラテックスブレンドし、スプレー乾燥(入口150℃/出口60℃)した乾燥樹脂を用いて、布地浸透性評価を実施した。結果を表4に示す。

【0090】

10

20

30

40

50

(実施例 15) 実施例 4 の重合樹脂ラテックスを乾燥樹脂換算で 30 重量%、ペースト用一般塩化ビニル樹脂ラテックス (PSM-30; 鐘淵化学工業(株)、塩化ビニルホモポリマー、K 値 72) を乾燥樹脂換算で 70 重量% ラテックスブレンドし、スプレー乾燥(入口 150°C / 出口 60°C) にて乾燥した樹脂を用いて、布地浸透性評価を実施した。結果を表 4 に示す。

【0091】

(実施例 16) 硬質用一般塩化ビニル樹脂 (S1001; 鐘淵化学工業(株)、塩化ビニルホモポリマー、K 値 68) 95 部に実施例 4 の共重合体 5 部をパウダーブレンドしたものを、ロールプレスし、成形体を得た。この成形体を硬質配合引張・流動性評価を実施した。結果を表 5 に示す。

10

【0092】

(実施例 17) 硬質用一般塩化ビニル樹脂 80 部に実施例 4 の共重合体 20 部をパウダーブレンドしたものを、ロールプレスし成形体を得た。この成形体を硬質配合引張・流動性評価を実施した。結果を表 5 に示す。

【0093】

(比較例 1) 実施例 1 の重合に用いた、片末端アクリロイル基ポリアクリル酸ブチルを未使用に変更、詳しくは、片末端アクリロイル基ポリアクリル酸ブチル (0 g)、塩化ビニルモノマー (2.30 kg) に変更した以外は実施例 1 と同様に重合・乾燥し、プラスチゾルの作製、引張試験、シート耐熱性評価を実施した。結果を表 2 に示す。

20

【0094】

140°C でのシート破断強度が低く、耐熱も十分ではなく、好ましくない。

【0095】

(比較例 2) 実施例 1 の重合に用いた、片末端アクリロイル基ポリアクリル酸ブチルを酢酸ビニルモノマーに変更、詳しくは、酢酸ビニルモノマー (70 g)、塩化ビニルモノマー (2.23 kg) に変更した以外は実施例 1 と同様に重合・乾燥し、プラスチゾルの作製、引張試験、シート耐熱性評価を実施した。結果を表 2 に示す。

【0096】

耐熱性が十分ではなく、好ましくない。

【0097】

(比較例 3) 実施例 1 の重合に用いた、片末端アクリロイル基ポリアクリル酸ブチルを酢酸ビニルモノマー 2 倍量に変更、詳しくは、酢酸ビニルモノマー (140 g)、塩化ビニルモノマー (2.16 kg) に変更した以外は実施例 1 と同様に重合・乾燥し、プラスチゾルの作製、引張試験、シート耐熱性評価を実施した。結果を表 2 に示す。

30

【0098】

粘度が極めて高粘度であり、安定性も悪く、耐熱性が十分ではなく、好ましくない。

【0099】

(比較例 4) 実施例 1 の重合に用いた、片末端アクリロイル基ポリアクリル酸ブチルをアクリル酸ブチルモノマーに変更、詳しくは、アクリル酸ブチルモノマー (70 g)、塩化ビニルモノマー (2.23 kg) に変更した以外は実施例 1 と同様に重合・乾燥し、プラスチゾルの作製、引張試験、シート耐熱性評価を実施した。結果を表 2 に示す。耐熱性が著しく低下し、好ましくない。

40

【0100】

(比較例 5) 実施例 1 の重合に用いた、片末端アクリロイル基ポリアクリル酸ブチルをメタクリル酸メチル/メタクリル酸ブチル/スチレン共重合樹脂に変更、詳しくは、メタクリル酸メチル/メタクリル酸ブチル/スチレン共重合樹脂 (230 g)、塩化ビニルモノマー (2.07 kg) に変更した以外は実施例 1 と同様に重合・乾燥し、プラスチゾルの作製、引張試験、シート耐熱性評価を実施した。結果を表 2 に示す。

【0101】

粘度が著しく高く、プラスチゾルの状態として安定に保存できず、低温での引張強度も低いため、好ましくない。

50

【0102】

(比較例6) 比較例1の塩化ビニル樹脂にMn = 40, 000のポリアクリル酸t-ブチルをトルエンに溶解(ポリアクリル酸t-ブチル/トルエン=30%/70%)したものを6部配合添加して、プラスチゾルを作製し、引張試験、シート耐熱性の評価を実施した。結果を表2に示す。低温での引張強度が低く、好ましくない。

【0103】

(比較例7) 比較例1の重合樹脂を用いて、発泡性評価を実施した。結果を表3に示す。ゾル粘度が高く、再加熱の際パンクによる鱗片状のシワが現れ、好ましくない。

【0104】

(比較例8) ペースト用一般塩化ビニル樹脂(PSM-30; 鐘淵化学工業(株)、塩化ビニルホモポリマー、K値72)70部、ブレンド用一般塩化ビニル樹脂(PBM-B5F; 鐘淵化学工業(株)、塩化ビニルホモポリマー、K値68)30部を用いて、発泡性評価を実施した。結果を表3に示す。セルの状態が良くなく、再加熱時に鱗片状のシワがみられるため、好ましくない。

10

【0105】

(比較例9) 比較例3の重合樹脂を用いて、発泡性評価を実施した。結果を表3に示す。粘度が高く、発泡倍率が低く、再加熱時に厚みがでない(ヘタリ)ため、好ましくない。

【0106】

(比較例10) 比較例4の重合樹脂を用いて、発泡性評価を実施した。結果を表3に示す。

20

粘度が高く、発泡倍率が低く、再加熱時に厚みがでない(ヘタリ)ため、好ましくない。

【0107】

(比較例11) 比較例1の重合樹脂を用いて、配合時にポリアクリル酸t-ブチル(Mn = 40, 000)のトルエン溶解物(ポリマー濃度30%)を樹脂100部に対し9部添加し、発泡性評価を実施した。結果を表3に示す。再加熱時に、鱗片状のシワが多くみられたため、好ましくない。

【0108】

(比較例12) 比較例1の重合樹脂ラテックスをスプレー乾燥機(入口150°C/出口60°C)にて乾燥した樹脂を用いて、布地浸透性評価を実施した。結果を表4に示す。

ゲル化浸透性、室温静置時の浸透性が著しく低下し、好ましくない。

30

【0109】

(比較例13) 比較例3の重合樹脂ラテックスをスプレー乾燥機(入口150°C/出口60°C)にて乾燥した樹脂を用いて、布地浸透性評価を実施した。結果を表4に示す。

ゲル化浸透性、室温静置時の浸透性が著しく低下し、好ましくない。

【0110】

(比較例14) 実施例13の重合樹脂60部、ペースト用一般塩化ビニル樹脂(PSM-30; 鐘淵化学工業(株)、塩化ビニルホモポリマー、K値72)40部をパウダーブレンドして、布地浸透性評価を実施した。結果を表4に示す。ゲル化浸透性、室温静置時の浸透性が著しく低下し、好ましくない。

40

【0111】

(比較例15) 硬質用一般塩化ビニル樹脂(S1001; 鐘淵化学工業(株)、塩化ビニルホモポリマー、K値68)単独をロールプレスし成形体を得た。この成形体を用いて硬質配合引張・流動性評価を実施した。結果を表5に示す。

十分に弾性率が低下せず、フロー値も低いことから可塑化効果は見られず、好ましくない。

【0112】

(比較例16) 硬質用塩ビ系共重合体樹脂(TAE200; 三井化学(株)、アクリル酸ブチル7%含有)単独をロールプレスし成形体を得た。この成形体を用いて硬質配合引張・流動性評価を実施した。結果を表5に示す。

50

フロー値が小さく、流れにくいことから、好ましくない。

【0113】

(比較例17) 硬質用一般塩化ビニル樹脂 (S1001; 鐘淵化学工業(株)、塩化ビニルホモポリマー、K値68) 95部にDOP 5部を混合しロールプレスし成形体を得た。この成形体を用いて硬質配合引張・流動性評価を実施した。結果を表5に示す。逆可塑化効果が生じ、弹性率が高く、伸び値も低いため、好ましくない。

【0114】

(比較例18) 硬質用一般塩化ビニル樹脂 (S1001; 鐘淵化学工業(株)、塩化ビニルホモポリマー、K値68) 90部にDOP 10部を混合しロールプレスし成形体を得た。この成形体を用いて硬質配合引張・流動性評価を実施した。結果を表5に示す。弹性率の低下が少なく、十分な内部可塑化効果が得られず、好ましくない。

10

【0115】

<プラスチゾルの作製方法と評価方法>
実施例1～8または比較例1～5の塩化ビニル系樹脂(100部)、可塑剤(DOP:70部)、安定剤(AC-311(旭電化(株)) : 3部)を10min間石川式擂潰機で混合、減圧脱泡することにより、プラスチゾルを作製した。

【0116】

作製したプラスチゾルを40℃恒温槽中で保温し、Brookfield型粘度計(東京精機製、BM型)、ローター番号4を用い、回転速度6rpmで、1時間後および24時間後の粘度測定を行った。「粘度上昇率=24時間後の粘度/1時間後の粘度」を算出した。

20

粘度上昇率が低い程、ポットライフが長く、長時間安定して使用ができるのでよい。

【0117】

<引張物性の評価>
プラスチゾルを、ガラス板上に約200μmの厚みに塗布し、オープン加熱(120℃または140℃×10min間)によりシートを作製した。シートをJIS3号ダンベルに抜き取り、オートグラフ(島津製作所製AGS-100A)にて、100mm/minの速度で引張試験を実施し、引張破断強度(TSb)を測定した。

120～140℃の一般的な塩化ビニルの成形条件より低い温度で、より高い強度が示されれば、低温成形条件での加工が可能であり好ましい。

【0118】

30

<シート耐熱性の評価>
プラスチゾルを、ガラス板上に約200μmの厚みに塗布し、オープン加熱(140℃×10min間)によりシートを作製した。シートをガラス板上に乗せ、再度オープン加熱(140℃)し、1min毎に取り出し、シートの初期着色(黒化)時間を記録した。シートが初期着色するまでの時間(以下、初期着色時間という)が長い程、樹脂の熱劣化による成形体の着色、強度の低下が抑制され好ましい。

【0119】

<発泡性評価>
実施例9～12または比較例7～9の塩化ビニル系樹脂 100部に対し、可塑剤(DOP)48部、エポキシ化大豆油(O-130P(旭電化(株)))1部、酸化亜鉛1.5部、ADCA(AC-3C#K2(永和化成(株)))2.4部、酸化チタン(JR-600A(ティカ(株)))8部、炭酸カルシウム(ホワイトン-H(白石カルシウム(株)))40部、減粘剤(シェルゾールS(シェルケミカルズジャパン(株)))2部をディゾルバー(1000rpmにて3min間)攪拌し、得られたプラスチゾルを普通紙(紀州製紙)上に約300μmの厚みとなるように塗布し、赤外線加熱機内を(炉内140℃、約20sec間)通すことにより、セミキュア原反を得た。

40

【0120】

セミキュア原反を30cm×15cmに切断し、220℃に加熱した熱風式オープン(PHH-100:タバイ社製)に入れ、50sec間加熱後、取り出すことによって発泡成形体を得た。

50

【0121】

発泡体厚み測定により発泡倍率を計算し、発泡体の独立気泡率をエアーピクノメーター（Beckman社製）にて測定した。

【0122】

発泡体切断面のセル観察により、セルの緻密性・均一性を目視評価した。

また、発泡体を赤外線加熱機内で再度加熱し（炉内160℃、約15sec間）、直後にエンボスロールで型押しすることで、発泡体のパンク性を目視評価した。

パンク性は、型押しによりセルが連続して潰れ、発泡体表面が鱗片状にシワがよる現象であり、目視観察により状態を評価した。

発泡体の倍率が高く、セルが緻密で均一な状態であるほうが、発泡体の2次加工（再加熱）による倍率低下、メカニカルエンボス性低下（柄再現性等）の品質劣化を防ぐことができ、好ましい。10

【0123】

<布地浸透性評価>

実施例13～15または比較例10～12の塩化ビニル系樹脂100部に対し、可塑剤（DOP）120部、安定剤（AC-311：旭電化（株））3部を10min間石川式擂潰機で混合、減圧脱泡することにより、プラスチゾルを作製した。

【0124】

このプラスチゾルをメリヤス布地に約3gのせ、静置状態で経時でのプラスチゾルの浸透状態を観察した。20

【0125】

一方、メリヤス布地に約3gプラスチゾルをのせ、直ちに180℃に加熱した熱風式オーブン（PHH-100：タバイ社製）中にてゲル化させ、加熱時におけるプラスチゾルの布地への浸透状態を観察し、ゲル化物を爪でこすり、剥がれ易さを比較した。

布地への浸透が抑制され、加熱後のゲル化物がはがれ難いほど、帆布・手袋用途等に使用した場合、質感がよく、強度も得られやすくなり、好ましい。

【0126】

<硬質配合引張・流動性評価>

樹脂100部あたり、安定剤（#8831；日東化成）1.5部、高級アルコール（CA-86；花王）0.5部を配合混練し、ロール（185℃、5分）、プレス（190℃、10分）により約1mmのプレスシートを得、ダンベルに打ちぬいた後、オートグラフにて、100mm/minの速度で引張試験を実施した。30

【0127】

また、プレスシートを粉碎後、B法フロー（荷重100kg）を実施した。

引張試験での弾性率低下および破断伸びが向上するほど、樹脂の内部可塑化が促進され好ましく、B法フローが向上するほど、加工時の流動性が得られやすくなり好ましい。

【0128】

【表1】

【表1】

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8
		塩化ビニル/ポリアクリル酸エチルグラフト共重合樹脂							
片末端アクリロイル基 ポリアクリル酸エチル	製造例1	製造例1	製造例2	製造例1	製造例1	製造例1	製造例3	製造例4	
分子量	6,000	6,000	12,000	6,000	6,000	6,000	12,000	12,000	
組成比	97/3	94/6	97/3	90/10	99/1	80/20	97/3	97/3	
粘度上昇率	20%	80%	40%	120%	40%	230%	25%	35%	
引張試験:20°C	3.2 MPa	3.3 MPa	2.5 MPa	3.8 MPa	2.7 MPa	4.1 MPa	3.3 MPa	3.5 MPa	
引張試験:40°C	6.4 MPa	6.6 MPa	6.0 MPa	7.9 MPa	4.6 MPa	8.2 MPa	7.5 MPa	7.8 MPa	
初期着色(耐熱性)	9min	9min	9min	9min	8min	10min	9min	9min	

[0 1 2 9]
[2]

10

20

30

40

【表2】

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
塩化ビニル樹脂	塩化ビニル／酢酸ビニル共重合樹脂	塩化ビニル／酢酸ビニル共重合樹脂	塩化ビニル樹脂／アクリル酸ブチル共重合樹脂	塩化ビニル樹脂／MMA／BMA／St共重合樹脂の配合添加	塩化ビニル樹脂とMMA／BMA／St共重合樹脂の配合添加	塩化ビニル樹脂へのポリアクリル酸ブチルの配合添加
組成比	100	97／3	94／6	97／3	90／10	98／2
粘度上昇率	50%	100%	1620%	70%	測定不能	50%
引張試験: 120°C	2.4 MPa	3.5 MPa	6.7 MPa	2.7 MPa	1.4 MPa	1.9 MPa
引張試験: 140°C	4.1 MPa	8.8 MPa	8.9 MPa	5.2 MPa	2.0 MPa	3.2 MPa
初期着色(耐熱性)	6min	5min	5min	4min	6min	7min

比較例5のポリマーブレンドに用いたMMA／BMA／St共重合樹脂は、組成比=38／23／39、Mn=200,000

比較例6の配合添加に用いたポリアクリル酸ブチルは、Mn=40,000

粘度上昇率=(24時間後の粘度／1時間後の粘度) : プラスチソル保溫温度40°C

【0 1 3 0】
【3】

【表4】

	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	比較例7	比較例8	比較例9	比較例10	比較例11
ベース樹脂	PSM-30:70	PSM-30:40 実施例4:30	PSM-30:70	実施例4:100	比較例1	PSM-30:70	比較例3	比較例4	比較例1:100 p-BMA配合添加:2.7
ブレンド樹脂	10%BAマクロモ/マーグラフト共重合 体:30	PBM-B5F:30	3% BAマクロモ/マーグラフト共重合 体:30		PBM-B5F:30				
ソル粘度	6.8 Pa·s	7.5 Pa·s	5.6 Pa·s	10.0 Pa·s	12.3 Pa·s	7.0 Pa·s	250 Pa·s	27.0 Pa·s	12.3 Pa·s
発泡倍率	5.3	5.6	5.1	5.6	5.6	5.2	3.2	3.4	5.5
独立気泡率	27%	35%	17%	42%	35%	25%	0%	0%	35%
セル評価	○	◎	○	◎	○	△	×	×	◎
発泡体断面写真	図1	図2	図3	図4	図5	図6	図7	図8	図9
パンク性	○	○	○	○	△	△	-(厚みなし)	-(厚みなし)	×

セル評価 ○:緻細で均一な状態、△:大きめで均一な状態、×:緻細で不均一な状態
パンク性評価 ○:鱗片状のシワがみられない、△:小さな鱗片状のシワが見られる、または多い

【表4】

	実施例13	実施例14	実施例15	比較例12	比較例13	比較例14
実施例4	実施例4:60 PSM-30:40	実施例4:30 PSM-30:70	比較例1	比較例3	実施例13:60 PSM-30:40	
混合条件	ラテックスプレンド					パウダーブレンド
ゲル化浸透性	○	○	○	×	×	×
接着性	○	○	○	評価不能	評価不能	評価不能
室温静置 5min後	○	○	○	×	×	×
60min後	○	○	△	×	×	×

浸透性 ○:布地裏側にも浸透なし、△:少量の可塑剤が布地へ染み出し確認、×:ゾルが布地裏側にも浸透
 接着性 ○:ゲル化物が強固に布に接着、△:ゲル化物の一部が爪ではがれる、×:ゲル化物全体が容易に爪ではがれる

【0 1 3 2】
【表5】

【表5】

	実施例16	実施例17	比較例15	比較例16	比較例17	比較例18
乾燥樹脂	S1001; 95 実施例4; 5	S1001; 80 実施例4; 20	S1001; 100	TAE200; 100 (BA 7%)	S1001; 95 DOP; 5	S1001; 90 DOP; 10
引張試験	弾性率[MPa]	1940	840	2300	1780	2450
	破断伸び[%]	129%	132%	122%	136%	127%
B法フロー	[cc/sec × 10E-2]	1.2	60.1	0.7	検出できず	2.1
						7.6

【0133】

【発明の効果】

本発明によれば、プラスチゾルのゲル化性、プラスチゾルの貯蔵安定性、低温加工条件における引張物性が優れたペースト用塩化ビニル系共重合樹脂を容易に得ることができる。

【図面の簡単な説明】

10

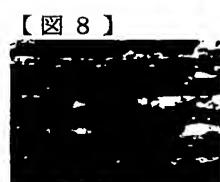
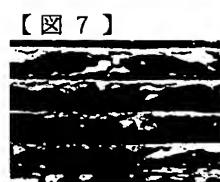
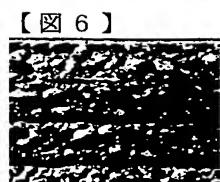
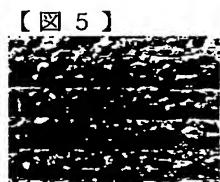
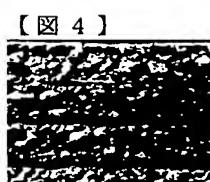
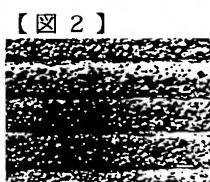
20

30

40

50

- 【図 1】発泡性評価シート断面写真（実施例 9）
- 【図 2】発泡性評価シート断面写真（実施例 10）
- 【図 3】発泡性評価シート断面写真（実施例 11）
- 【図 4】発泡性評価シート断面写真（実施例 12）
- 【図 5】発泡性評価シート断面写真（比較例 7）
- 【図 6】発泡性評価シート断面写真（比較例 8）
- 【図 7】発泡性評価シート断面写真（比較例 9）
- 【図 8】発泡性評価シート断面写真（比較例 10）
- 【図 9】発泡性評価シート断面写真（比較例 11）



BEST AVAILABLE COPY

【図9】



BEST AVAILABLE COPY

フロントページの続き

(51) Int.Cl.⁷ F I テーマコード (参考)
C 0 8 K 5/00 C 0 8 K 5/00 4 L 0 3 3
C 0 8 L 27/06 C 0 8 L 27/06
C 0 8 L 55/00 C 0 8 L 55/00
D 0 6 M 15/248 D 0 6 M 15/248

F ターム(参考) 4D075 CA03 CA13 CA18 DA04 DB20 DC08 DC38 EA06 EA10 EA12
EA14 EA29 EB15 EB20 EB22 EB52 EB53 EB56 ECO1 EC07
EC13 EC33 EC41 EC54
4F074 AA35 AA36C AA46C AB01 AB02 AC19 AC25 AC26 AC30 AC32
AC33 AD11 AD16 AG01 AG02 AH01 BA13 BA16 BA18 BA20
DA02
4J002 BDO4X BDO5W BPO3W DE076 DE226 DE236 DG056 DJ006 DJ046 DJ056
DK006 EH097 EH147 EW047 FD016 FD027 GC00 GH00 GK00 HA08
4J011 JB26 JB29 KB29
4J027 AA02 AA04 AA06 AA08 AJ01 AJ06 BA04 CB01 CB09 CC02
CD08
4L033 AA01 AA04 AB05 AB06 AC15 CA15 CA18